

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/082738 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 31/02 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03884 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯島 澄男  
(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003) (HJIMA, Sumio) [JP/JP]; 〒468-0011 愛知県 名古屋市  
(25) 国際出願の言語: 日本語 天白区平針 1-1 1 1 0-4 0 2 Aichi (JP). 湯田坂  
(26) 国際公開の言語: 日本語 雅子 (YUDASAKA, Masako) [JP/JP]; 〒300-2635 茨城  
(30) 優先権データ: 特願2002-097768 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP 県 つくば市 東光台 2-8-3 Ibaraki (JP). 本郷 廣生  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術 (HONGO, Hiroo) [JP/JP]; 〒270-1143 千葉県 我孫子  
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY 市 天王台 5-1 6-1-2 1 0 Chiba (JP).  
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 市  
本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP). 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8001 東京都 港  
区 芝 5 丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): CN, US.  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING MONOLAYER CARBON NANOTUBE

(54) 発明の名称: 単層カーボンナノチューブの製造方法



(57) Abstract: A method for preparing a monolayer carbon nanotube, which comprises using the combination of a metal based catalyst exhibiting catalytic function in the formation of graphite and a single crystal substrate exhibiting a certain correspondence with the metal based catalyst with respect to the crystal grain size and the crystal orientation of crystals formed by re-crystallization at a temperature of the following treatment, dispersing the metal based catalyst on the single crystal substrate, and supplying a raw material of carbon to the substrate at a temperature of 500°C or higher, to thereby grow a monolayer carbon nanotube through a vapor phase thermal decomposition. The method allows the preparation of a monolayer carbon nanotube with controlled diameter without the need for a porous material as a catalyst carrier or fine catalyst particles. Combinations of the above metal based catalyst and a single crystal substrate include that of Fe and a sapphire substrate.

[続葉有]



添付公開書類:  
国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

グラファイトの生成において触媒作用を有する金属系触媒と、その金属系触媒の結晶粒度および結晶方位とに対応関係を有する単結晶基板との組合せを用い、この単結晶基板に金属系触媒を分散させ、500℃以上の温度範囲で炭素原料を供給することで、単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させる方法に関する。更に詳しくは、この出願の発明は、触媒担体としての多孔質材料や触媒微粒子を必要とせずに直径を制御して単層カーボンナノチューブを製造することができる。上記の金属系触媒と単結晶基板との組合せとして、Feとサファイア基板の組合せが例示される。

## 明 細 書

## 単層カーボンナノチューブの製造方法

## 技術分野

この出願の発明は、単層カーボンナノチューブの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、触媒担体としての多孔質材料や触媒微粒子を必要とせずに、直径を制御して単層カーボンナノチューブを製造することができる単層カーボンナノチューブの製造方法に関するものである。

## 背景技術

各種の産業において利用価値の高い高品質な単層カーボンナノチューブ（SWNTs）を製造する方法として、従来より、化学気相反応（CVD）法が注目されている。なぜならば、このCVD法は、SWNTsの大量生産が可能とされ、また触媒の種類やその粒径等を巧みに扱うことによりSWNTsの気相熱分解成長をコントロールできる可能性を有する方法であるからである。

この化学気相反応によるSWNTsの製造については、様々な研究者たちにより研究が行われており、いくつかの報告がなされている。例えば、J. Kingらは、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mo}(\text{acac})_2$ 、およびアルミナ・ナノ粒子の混合物で被った基板を、メタンガス気流下、 $1000^\circ\text{C}$ で加熱することにより、SWNTsが得られることを報告している。また、J. H. Hafnerらは、アルミナ・ナノ粒子上に担持させたナノメーターサイズの金属粒子上にCOガスを流して熱処理することによりSWNTsが成長することを報告している。これらの実験においては、Feおよび／またはMoの塩が金属系触媒として、アルミナ・ナノ粒子がその担体として使用されている。

さらに他の化学気相反応による S W N T s の製造については、ゼオライト、シリカ、陽極酸化シリコンのような多孔質材料を担体として利用することで、S W N T s を製造できることが報告されている。

しかしながら、注目すべきことに、以上の実験において、担体としてこのようなナノ粒子あるいは多孔質材料を用いないで化学気相成長を行なった場合には、金属系触媒の量および大きさに関わらず、S W N T s が生成されずに多層カーボンナノチューブのみが得られることになるのである。

すなわち、従来の化学気相反応による S W N T s の製造においては、金属系触媒とともに金属系触媒の担体としてナノ粒子あるいは多孔質材料を用いることが必須の要件とされていたのである。そして、S W N T s の大量生産を考慮すると、担体として、ナノ粒子あるいは多孔質材料に匹敵する微細構造を有し、かつ表面積の広い基板が必要とされることになる。

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、担体としてナノ粒子や多孔質材料を必要とせず、さらには直径を制御して単層カーボンナノチューブを製造することができる単層カーボンナノチューブの製造方法を提供することを課題としている。

#### 発明の開示

そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

すなわち、まず第 1 には、この出願の発明は、グラファイトの生成において触媒作用を有する金属系触媒と、その金属系触媒の結晶粒度および結晶方位とに対応関係を有する単結晶基板との組み合わせを用い、この単結晶基板に金属系触媒を分散させ、500℃以上の温度範囲で炭素原料を供給することで、単層カーボン

ナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。

またこの出願の発明は、上記の発明において、第2には、金属系触媒薄膜で被覆した単結晶基板を用いることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第3には、金属系触媒薄膜の膜厚を0.1～10nm以下とすることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第4には、金属系触媒が、鉄族、白金族、希土類金属、遷移金属およびこれらの金属化合物のいずれか1種もしくは2種以上の混合物であることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第5には、単結晶基板が、500℃以上で安定な物質であることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第6には、単結晶基板が、サファイア( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シリコン( $\text{Si}$ )、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{MgO}$ のいずれかであることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第7には、単結晶基板に代えて、ハイドロキシアパタイトを用いることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第8には、金属系触媒と単結晶基板およびその結晶面の組み合わせによって、直径が制御された単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第9には、金属系触媒と単結晶基板およびその結晶面の組み合わせが、FeとサファイアのA面、R面、あるいはC面のいずれかであることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第10には、炭素原料が、500℃以上の温度で気体である炭素含有物質であることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第11には、炭素原料が、メタン、エチレン、フェナトレン、ベンゼンのいずれかであることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、厚さ2nmのFe薄膜で被覆したサファイアの(a) A面、(b) R面、(c) C面上に、800℃で成長させた堆積物のSEM像を例示した写真である。

図2は、厚さ5nmのFe薄膜で被覆したサファイアの(a) A面、(b) R面、(c) C面上に、800℃で成長させた堆積物のSEM像を例示した写真である。

図3は、(a) A(2nm)、(b) R(2nm)、(c) C(5nm)で成長した堆積物のTEM像を例示した写真である。

図4は、実施例で製造した単層カーボンナノチューブのラマン散乱スペクトルの、(a)  $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ の範囲、(b)  $1200 \sim 1800\text{ cm}^{-1}$ の範囲について例示した図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

まず、この出願の発明が提供する単層カーボンナノチューブの製造方法は、グラファイトの生成において触媒作用を有する金属系触媒と、その金属系触媒の結晶粒度および結晶方位とに対応関係を有する単結晶基板との組み合わせを用い、この単結晶基板に金属系触媒を分散させ、500℃以上の温度範囲で炭素原料を供給することで、単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴としている。

この出願の発明において、金属系触媒としては、グラファイトの生成、すなわち単層カーボンナノチューブの気相熱分解成長において触媒作用を示す各種の金属を用いることができる。具体的には、たとえば、Ni, Fe, Coなどの鉄族、Pd, Pt, Rhなどの白金族、La, Yなどの希土類金属、あるいはMo, Mnなどの遷移金属や、これらの金属化合物のいずれか1種、もし

くはこれらの2種以上の混合物等を用いることができる。

また単結晶基板としては、500℃以上の処理温度で安定な各種の材料からなるものを用いることができ、たとえば、サファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、シリコン (Si)、 $\text{SiO}_2$ 、SiC、MgO等を例示することができる。これらは、従来のように多孔質構造あるいはナノ粒子である必要はなく、たとえば平面状のものであってよい。また、この出願の発明においては、これらの単結晶基板に代えて、たとえばハイドロキシアパタイトのような、柱状結晶等を用いることができる。

そしてこの出願の発明において特徴的なことは、この金属系触媒と単結晶基板との組み合わせである。この出願の発明において、金属系触媒と単結晶基板とはある対応関係を有するものであって、500℃以上の処理温度における金属系触媒の析出、再結晶等の固相反応により生成する再結晶粒の結晶粒度、および隣接する未再結晶粒との間の結晶方位の対応関係に作用を示す単結晶基板との組み合わせとすることができる。より具体的には、たとえば、単結晶基板が500℃以上の処理温度において、金属系触媒の結晶粒度を0.1～10nm程度の範囲で制御することや、あるいはさらに金属系触媒の結晶面を単結晶基板に対して配向させるような作用を示す関係であることが望ましい。この出願の発明において、このような金属系触媒と単結晶基板の組み合わせとしては、Feとサファイアの組み合わせを好適なものとして例示することができる。

単結晶基板への金属系触媒の分散については特に制限はなく、たとえば、金属系触媒の微粒子を均一に分散させることや、金属系触媒薄膜で単結晶基板を被覆することで実現することができる。特に後者の方法は、実際の製造工程において簡便であるために好ましい。これらの分散の方法についても各種の方法を利用することができる。具体的には、たとえば真空蒸着法、スパッター法等のド

ライブロセスや、溶液滴下法、スプレーコート法、スピンコート法等のウェットプロセス等を利用することができる。

単結晶基板に分散させる金属系触媒の量については特に制限はなく、任意のものとすることができる。たとえば単結晶基板上に1原子層程度の厚さで、部分的にあるいは全面に分散されていれば良い。単層カーボンナノチューブを比較的高収率で得たい場合には、金属系触媒と単結晶基板との組み合わせにもよるため一概には言えないが、たとえば金属系触媒を薄膜として分散させ、その膜厚を0.1～10nm以下程度の範囲で調整することを目安とすることができる。この膜厚が厚すぎると、金属系触媒薄膜の表面部において単結晶基板と相互作用していない部分が局所的に生じ、金属系触媒粒子が制御されていない可能性があるために好ましくない。

このように金属系触媒を分散させた単結晶基板を500℃以上の温度とし、次いで炭素原料を供給する。

単結晶基板の500℃以上の温度への加熱は、不活性雰囲気で行なうことができる。また炭素原料としては、500℃以上の温度で気体である各種の炭素含有物質を用いることができる。より具体的には、たとえば、メタン( $\text{CH}_4$ )、エチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )等の常温で気体のものや、フェナトレンやベンゼン等のように常温では固体あるいは液体であって、加熱により500℃以上の温度で気体であるもの等を例示することができる。これによって、単結晶基板表面に単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることができる。

このように、金属系触媒と単結晶基板との組合せを適切なものとする事で、従来のように単結晶基板を多孔質構造や粒子形状とすること無く、単層カーボンナノチューブを製造することができる。

さらにこの出願の発明においては、金属系触媒と単結晶基板と



の相互作用に着目してより詳細な研究を行なった結果、金属系触媒と単結晶基板との相互作用は、上記のような金属系触媒と単結晶基板の組み合わせだけではなく、単結晶基板の結晶面についても考慮することができ、さらにはその組み合わせによって生成する単層カーボンナノチューブの直径を特定のものに制御できることを見出すに至った。単層カーボンナノチューブの気相熱分解成長において直径を制御できることは今まで全く知られておらず、この出願の発明者らによって初めて実現されるものである。すなわち、この出願の発明が提供する単層カーボンナノチューブの製造方法は、金属系触媒と単結晶基板およびその結晶面の組み合わせによって、直径が制御された単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴としている。

より具体的には、たとえば上記の好ましい金属系触媒と単結晶基板の組み合わせであるFeとサファイアについては、さらにFeとサファイアのA面、R面、あるいはC面のいずれかとの組み合わせとして考慮することができ、これらの組み合わせごとに異なる直径に制御された単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることができる。たとえば、FeとサファイアのA面、R面、あるいはC面の組み合わせにより、成長する単層カーボンナノチューブの直径は、A面については1.43 nm、1.30 nm、1.20 nm、R面については1.45 nm、1.24 nm、1.18 nm、C面については1.49 nm、1.31 nm、1.18 nmの特定の値に制御されることになる。

また、この出願の発明においては、単結晶基板の結晶面ごとに、金属系触媒薄膜の膜厚を制御することで、単層カーボンナノチューブの収率を高めることができる。より具体的には、たとえば、FeとサファイアのA面、R面、あるいはC面の組み合わせについて、単層カーボンナノチューブの収率は、A面およびR面についてはFe薄膜の膜厚を前記の範囲内で薄くするほど高めること

ができ、C面についてはFe薄膜の膜厚を厚くするほど高めることができる。

一方で、単層カーボンナノチューブには様々な対称性（カイラリティー）を有するものの存在が知られている。この単層カーボンナノチューブのカイラリティーは、カイラリティーインデックス（ $m, n$ ）で表すことができ、単層カーボンナノチューブの直径とも強い相関性を有している。このことから、この出願の発明の方法により、単層カーボンナノチューブの直径のみならず、カイラリティーをも制御できる可能性が示唆される。

以上のこの出願の発明によって、金属系触媒と単結晶基板材料の間の相互作用が単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長に重要な役割を果たすことが示され、このような金属系触媒を分散させた単結晶基板を用いることで、単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることができる。また、金属系触媒と単結晶基板および結晶面の組み合わせを適切に選択することで、直径が制御された単層カーボンナノチューブを製造することができる。さらに単結晶基板の結晶面および触媒薄膜の膜厚を調整することにより単層カーボンナノチューブの収率を高めることが可能とされる。

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

#### 実施例

内径2インチのチューブ炉と、炭素原料としてのメタンガスを用いてSWNTsの製造を試みた。単結晶基板としては、サファイアのA面、R面、C面をそれぞれ用いた。単結晶基板上には、金属系触媒としてのFe薄膜を厚さ2～5nmとなるように、 $\sim 4 \times 10^{-6}$  Torrの真空下で電子線蒸着した。

これらの基板をチューブ炉に導入し、まずはアルゴン雰囲気

て加熱し、600℃～800℃の所定の温度に達した後、0.6 l/minの流量で炭素原料としてのメタン（99.999%）を導入した。このメタンの導入は5分間とし、次いで再びアルゴンを導入し、チューブ炉が室温となるまで冷却した。

熱処理後の基板を、走査型電子顕微鏡（SEM）観察、ラマン分光分析、および透過型電子顕微鏡（TEM）観察により詳細に調べた。なお、SEM観察のための試料は、より明瞭な観察を行なうために、厚さ約2 nmのPd-Pt薄膜で被覆した。ラマン・スペクトルは、集光スポット・サイズが～1 μmのArレーザーからの488 nm光（30 mW）を用いることにより測定することで得た。TEM観察のための試料は、サファイア基板から堆積物を集めてエタノール中に分散させ、TEMグリッド上に滴下して乾燥させることで調整した。

#### <SEM観察>

図1（a）（b）（c）に、厚さ2 nmのFe薄膜で被覆したサファイアのA面、R面、C面上に、800℃で成長させた堆積物のSEM像をそれぞれ示した。A面上に堆積した管状堆積物の量が、R面のものよりも多いことが明確に観察された。また、C面上の管状堆積物の量は、3つの中で最も少量であることがわかった。

また図2（a）（b）（c）に、厚さ5 nmのFe薄膜で被覆したサファイアのA面、R面、C面上に、800℃で成長させた堆積物のSEM像をそれぞれ示した。3つの面全てに前記と同様の管状堆積物が形成されていることが確認された。これらの細管は、太くて短いもの（直径20～50 nm、長さ約1 mm）か、あるいは細くて長いもの（直径3 nm未満、長さ2 mm以上）のどちらかであることがわかった。

さらに、厚さ2 nmのFe薄膜で被覆したサファイアに600℃の熱処理を施した場合は、A面およびR面には管状の堆積物

はほとんど成長していなかったが、C面上には少数だがより太目の細管(直径約30～50 nm)が成長しているのが確認された。これらの細管の構造について、TEM観察およびラマンスペクトルによって検討した。

#### <TEM観察>

厚さ2 nmのFe薄膜で被覆したサファイアA面(以下、A(2 nm)と示す)上で成長した堆積物のTEM像を図3(a)に示した。このA(2 nm)には、SWNTsと極少量の不定形炭素(以下、a-Cと示す)が含まれていることがわかった。図3(b)に示した厚さ2 nmのFe薄膜で被覆したサファイアR面(以下、R(2 nm)と示す)上で成長した堆積物のTEM像からは、R(2 nm)がSWNTsとa-Cから構成されていることがわかった。図3(c)に示した厚さ5 nmのFe薄膜で被覆したサファイアC面(以下、C(5 nm)と示す)上で成長した堆積物のTEM像から、C(5 nm)にはa-Cの量が最も多く、またSWNTsはほとんど見られないことが確認された。また図3(c)には示されていないものの、C(5 nm)には二層カーボンナノチューブがいくらか成長していることが確認された。

TEM観察からは、A面、R面、C面上で束状となっているSWNTsの直径が、およそ1.0～1.7 nmであることがわかった。

#### <ラマンスペクトル>

厚さ2 nm, 3 nm, 5 nmのFe薄膜で被覆したサファイアA面、R面、C面上に形成された堆積物のラマン散乱スペクトルを図4(a)(b)に示した。全ての試料について約 $1592\text{ cm}^{-1}$ と $1570\text{ cm}^{-1}$ にピークが見られ、 $100\sim 230\text{ cm}^{-1}$ の範囲に1～4つの細いピークが見られた。これらのピークはSWNTsに特徴的なピークであって、堆積物中にSWNTsが存在していることを示すものである。この約 $1592\text{ cm}^{-1}$ 、 $15$

$70\text{ cm}^{-1}$ のピークは接線モードに相当し、 $100\sim 230\text{ cm}^{-1}$ の間のピークはSWNTsのラマンブリージングモード(RBM)に相当するものである。

そして例えば、R(2 nm)面上に形成されたSWNTsは、直径1.4 nmのSWNTsであることを示す $167\text{ cm}^{-1}$ に強いRBMピークを有し、また直径1.2 nmのSWNTsであることを示す $203\text{ cm}^{-1}$ に弱いピークを有しているが、これよりも厚いFe薄膜で覆われている試料についてはこれらのピークがそれほど顕著ではないことがわかる。このように、接線のモードおよびRBMのピーク強度から、Fe薄膜の厚さが2 nmから5 nmに増加するにつれて、A面およびR面の場合には生成するSWNTsの量が減少することがわかった。一方のC面の場合には、Fe薄膜の厚さが2 nmから5 nmに増加するにつれて、SWNT量が增加することがわかった。

また、これらのSWNTsのピーク位置およびRBM強度は、個々の堆積物の所々で異なっていた。しかし、それぞれの堆積物についてさらに10箇所以上の異なる場所をより注意深く調べた結果、以下の傾向が見られることが明らかとなった。すなわち、RBMピークの幅はおよそ $7\sim 12\text{ cm}^{-1}$ と狭く、ピーク数は1～4で、ピーク位置はサファイアの面に依存することがわかった。

より具体的には、たとえば、A(2 nm)面、R(2 nm)面、C(2 nm)面についてそれぞれ10箇所から得たラマンスペクトルを平均し、そのRBMピークと、算出したSWNTsの直径を表1に示した。

表 1

試 料	RBM ピーク ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	SWNT 直径 (nm)		
A (2nm)	170	188	203
	1.43	1.30	1.20
R (2nm)	168	194	207
	1.45	1.24	1.18
C (2nm)	164	186	206
	1.49	1.31	1.18

このように、サファイア基板の結晶面を選択することにより、SWNTsの直径を特定の値に制御して製造できることがされた。  
(比較例1)

上記実施例におけるサファイアの代わりにシリコン単結晶面（あるいはシリコン上に熱成長した $\text{SiO}_2$ 面）を使用した場合には、Fe薄膜の厚さにかかわらず、 $800^\circ\text{C}$ のCVDによってSWNTsを生成させることはできなかった。

(比較例2)

サファイア基板を、上記実施例におけるFe薄膜の代わりにNi薄膜で覆い、後は同様にしたところ、SWNTsを生成させることはできなかった。

(比較例3)

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ とアルミナ・ナノ粒子の混合物( $\text{Mo}(\text{acac})_2$ は無し)を配設したシリコン・ウエハーを基板として用意し、上記実施例と同様の熱処理を行なったところ、SWNTsが生成した。このSWNTsについて得られたラマンスペクトルを図4に併せて示した。このラマンスペクトルはRBMピークが $120 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ の範囲でブロードであって、SWNTsの直径が $2.0 \sim 1.2 \text{ nm}$ の広い範囲にわたって分布してい

る。

このことから、金属系触媒担体であるアルミナ・ナノ粒子はサファイアと同じ $Al_2O_3$ であるものの、アルミナ・ナノ粒子はその形状から様々な結晶面や無定形特性が備わっているため、SWNTsを成長させることができるもののその直径を制御することはできず、広く分布させてしまうことがわかった。

以上のことから、従来のSWNTsの気相熱分解成長による製造では、触媒担体として多孔性材料やナノ粒子が必須のものとして使用されている。しかしながら、この出願の発明によると、基板となる結晶、その結晶面、金属系触媒、その膜厚および成長温度等を適切に選択することで、平滑な結晶基板上であってもSWNTsの製造が可能なが示された。またこれらの要件が、触媒金属の拡散係数やそれに付随する触媒金属の結晶粒度および結晶方位に影響を与え、その結果としてSWNTsが特定の直径に成長されるものと結論付けることができる。

もちろん、この発明は以上の例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

#### 産業上の利用可能性

以上詳しく説明した通り、この発明によって、単層カーボンナノチューブの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、多孔質材料や触媒微粒子を必要とせずに、直径を制御して単層カーボンナノチューブを製造することができる単層カーボンナノチューブの製造方法が提供される。

## 請求の範囲

1. グラファイトの生成において触媒作用を有する金属系触媒と、その金属系触媒の結晶粒度および結晶方位とに対応関係を有する単結晶基板との組み合わせを用い、この単結晶基板に金属系触媒を分散させ、500℃以上の温度範囲で炭素原料を供給することで、単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法。
2. 金属系触媒薄膜で被覆した単結晶基板を用いることを特徴とする請求項1記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。
3. 金属系触媒薄膜の膜厚を0.1～10nm以下とすることを特徴とする請求項1または2記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。
4. 金属系触媒が、鉄族、白金族、希土類金属、遷移金属およびこれらの金属化合物のいずれか1種もしくは2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。
5. 単結晶基板が、500℃以上で安定な物質であることを特徴とする請求項1ないし4いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。
6. 単結晶基板が、サファイア( $Al_2O_3$ )、シリコン(Si)、 $SiO_2$ 、SiC、MgOのいずれかであることを特徴とする請求項5記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。
7. 単結晶基板に代えて、ハイドロキシアパタイトを用いることを特徴とする請求項1ないし4いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。
8. 金属系触媒と単結晶基板およびその結晶面の組み合わせによって、直径が制御された単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴とする請求項1ないし7いずれかに記載



の単層カーボンナノチューブの製造方法。

9. 金属系触媒と単結晶基板およびその結晶面の組み合わせが、FeとサファイアのA面、R面、あるいはC面のいずれかであることを特徴とする請求項8記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

10. 炭素原料が、500℃以上の温度で気体である炭素含有物質であることを特徴とする請求項1ないし9いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

11. 炭素原料が、メタン、エチレン、フェナトレン、ベンゼンのいずれかであることを特徴とする請求項10記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

図 1

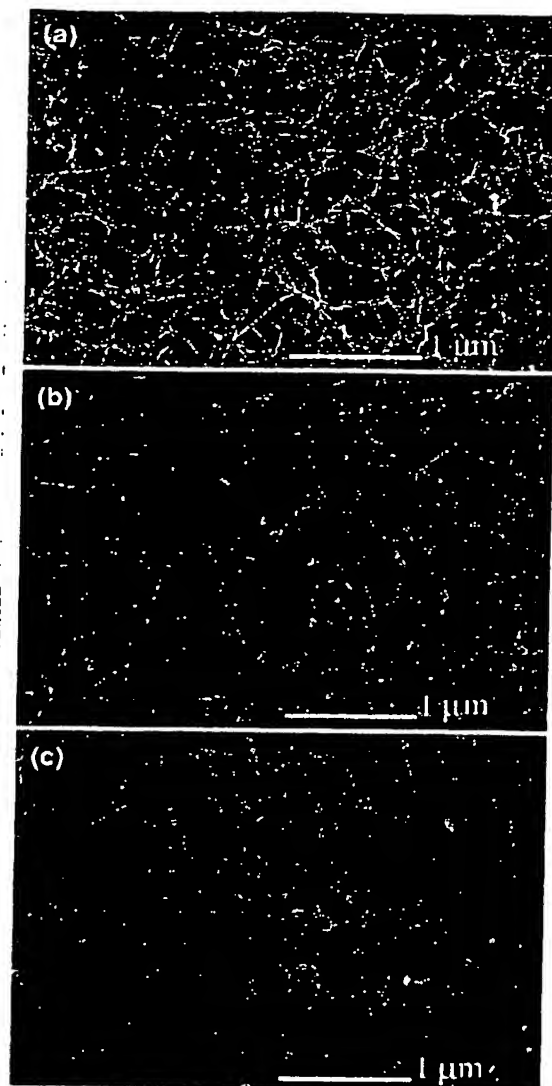


図 2

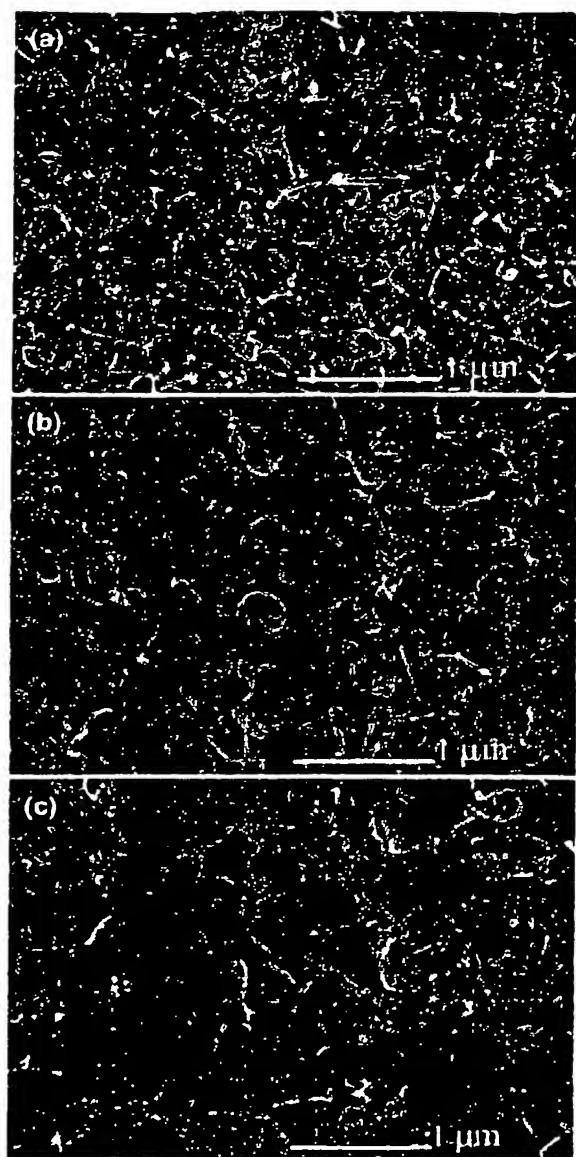
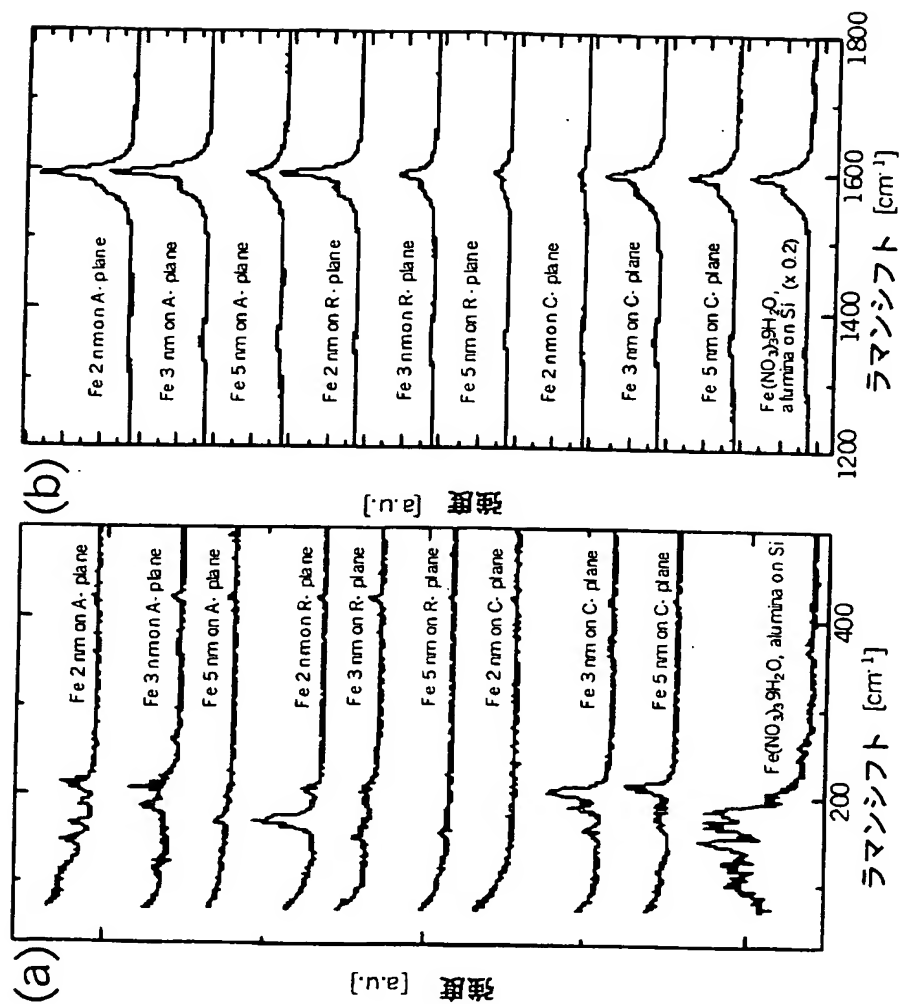


図 3



図 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03884

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), JSTPlusFILE (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Ming SU et al., Lattice-Oriented Growth of Single-Walled Carbon nanotubes, J.Phys.Chem.B, 20 July, 2000 (20.07.00), Vol.104, No.28, pages 6505 to 6508	1-6, 8, 10, 11
A	Yihong WU et al., Carbon nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, Adv.Mater, 04 January, 2002 (04.01.02), Vol.14, No.1, pages 64 to 67, table 1, last line	1-11
A	L.ROTKINA et al., The Oriented Growth of Carbon Nanotubes on Si(100), AIP Conference Proceedings, 2001, Vol.591, pages 247 to 250	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" Inter document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 May, 2003 (30.05.03)Date of mailing of the international search report  
10 June, 2003 (10.06.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03884

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Jing KONG et al., Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers, Nature, 1998, Vol.395, pages 878 to 881	1-11
A	Li PING et al., Atomic force Microscopy of carbon nanotubes and nanoparticles, Mater.Res.Soc.Symp. Proc., 1995, Vol.359, pages 87 to 91	1-11
A	Z.P. HUANG et al., Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition, Applied Physics Letters, 1998, Vol.73, No.26, pages 3845 to 3847	1-11
P,X	H. HONGO et al., Chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes on iron-film-coated sapphire substrates, Chem.Phys.Letters., 30 June, 2002 (30.07.02), Vol.361, No.3/4, pages 349 to 354	1-6,8-11

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/03884

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. <sup>1</sup> C01B31/02		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. <sup>1</sup> C01B31/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
CA (STN)、JSTPlusFILE (JOIS)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Ming SU, et al, Lattice-Oriented Growth of Single-Walled Carbon nanotubes, J. Phys. Chem. B, 2000. 07. 20, vol. 104, No. 28, p. 6505-6508	1-6, 8, 10, 11
A	Yihong WU, et al, Carbon nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, Adv. Mater, 2002. 01. 04, vol. 14 No. 1, p. 64-67, Table. 1の最下行	1-11
A	L. ROTKINA, et al, The Oriented Growth of Carbon Nanotubes on Si (100), AIP Conference Proceedings, 2001, vol. 591, p. 247-250	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
30. 05. 03	10.06.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋美佐子	4G 9439
	電話番号 03-3581-1101	内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Jing KONG et al, Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers, Nature, 1998, vol. 395, p. 878-881	1-11
A	Li PING, et al, Atomic force Microscopy of carbon nanotubes and nanoparticles, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. , 1995, vol. 359, p. 87-91	1-11
A	Z. P. HUANG, et al, Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition, Applied Physics Letters, 1998, vol. 73, No. 26, p. 3845-3847	1-11
P X	H. HONGO, et al, Chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes on iron-film-coated sapphire substrates, Chem. Phys. Letters. , 2002. 07. 30, vol. 361, No. 3/4, p. 349-354	1-6, 8-11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**